

18 E 21
(26 B 1)
(54 B 101)

特許公報

特許庁

特許出願公告
昭38-9576

公告 昭38.6.19 出願 昭36.1.27 特願 昭36-2246

優先権主張 1960.1.29, 1960.10.27, 1961.1.11 (イギリス国)

発明者 ベター、カービイ イギリス国チャッシア、ケルサル、デイングリ、
クレッセント4
出願人 シエル、リサーチ、リ
ミテッド イギリス国ロンドン市イー、ツー3グレートセン
ト、ヘレンス、セント、ヘレンス、コート
代表者 ウィリアム、ロナルド、
ベンローズ、ホジソン
代理人弁理士 川原田幸外1名

(全8頁)

潤滑用組成物

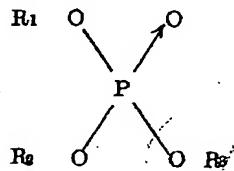
発明の詳細な説明

この発明は新規な構含有化合物並に更に特に潤滑油の負荷容量ばかりでなく、又1種以上のその他の性質例えば粘度/温度特性及び潤滑油の清浄性を改良する多作用性潤滑油添加剤として有用な重合体化合物を添加剤として含有する潤滑油組成物に関する。

この発明によれば、潤滑油及び少くとも1種の三P→O基(後記の説明参照)を有するモノマー、又はトリアルケニル-置換有機磷化合物、望ましくはジアルリル-置換化合物と構非含有モノ-オレフィン系不飽和化合物、望ましくはアクリル酸又はメタアクリル酸の高級アルキルエステルとの共重合体より成り、この共重合体の成分の少くとも1種は少くとも8個の炭素原子の親油性炭化水素鎖を有する潤滑用組成物が得られる。

本発明による潤滑組成物中に含有される添加剤として望ましい共重合体は、そのアルケニル構化合物がフオスファニリジン基を含有するジアルケニル置換構化合物であり、モノオレフィン系不飽和化合物は少くとも8個の炭素原子の親油性炭化水素鎖を有する共重合体である。フオスファニリジン基という言葉はこの明細書を通して三P→O基を意味するものである(J.C.S(1952年)第5125頁参照)

フオスファニリジン基を含有するアルケニル置換有機磷化合物は磷酸、フオスフォン酸、フオスフィン酸又はフオスフィンオキサイドから誘導される。従つて非常に安定な群の構化合物は一般式



(式中基R₁, R₂及びR₃の少くとも1はアルケニル又はシクロアルケニル基であり、他の基は水素又は非置換或いは置換アルキル、シクロアルキル、アリル、アラルキル又はアルカリル基である)を有する化合物である。このアルケニル基はα-β-モノ-オレフィン系不飽和炭化水素基、例えばビニル又はα-或いはβ-アルキル置換ビニル基であるが、式-CR₁-CR₂=CR₃(R₁は水素原子又は最も多くは6より多くない炭素原子を有するアルキル基である)のβ-モノ-オレフィン系不飽和炭化水素基であることが望ましい。

このアルケニル基は同一又は相異なるが、もしジ-又はトリアルケニル誘導体が所望ならば同一であることが望ましく、更に特にアルリル基であることが望ましい。

磷酸のアルケニルエステルは当該技術において周知の方法により製造される。例えばビニル型エステルは式(XCH₂CH₂O)_n-(RO)_nP-O(Xはハロゲン)の化合物を脱ハロゲン化水素することにより製造され、なお前記の化合物は構-ハロゲン化合物をエチレンオキサイドと反応させることによりそれ自体生成される。

アルリル型エステルは所望の構-ハロゲン化合物を酸受容剤、例えばビリジンの存在下にβ-モノ-オレフィン系不飽和アルコールと反応させることにより製造される。適当な磷酸エステルの例はアルリル二水素磷酸エステル、ジブチルアルリル磷酸エステル、ジエチルアルリル磷酸エステル、ジアルリル水素磷酸エステル、ジアルリルメチル磷酸エステル、ジアルリルブチル磷酸エステル、ジアルリルフェニル磷酸エステル、ジアルリルシクロヘキシル磷酸エステル、アルリルメタアルリル水素磷酸エステル、ジビニル水素磷酸エステル、ジビニルフェニル磷酸エステル、ビス(2-エチルアルリル)水素磷酸エステル、ジタアルリルベンジン磷酸エステル、ジクロチル水素磷酸エステル、ビス(2-ベンテニル)

18 E 21
(26 B 1)
(54 B 101)

特許公報

特許庁

特許出願公告
昭38-9576

公告 昭38.6.19 出願 昭36.1.27 特願 昭36-2246
優先権主張 1960.1.29, 1960.10.27, 1961.1.11 (イギリス国)

発明者 ベター、カービイ イギリス国チエッシア、ケルサル、デイングル、
クレッセント4
出願人 シエル、リサーチ、リ イギリス国ロンドン市イー、ツ-3グレートセン
ト、ヘレンス、セント、ヘレンス、コート
代表者 ウィリアム、ロナルド、
ベンローズ、ホジソン
代理人弁理士 川原田幸外1名

(全8頁)

潤滑用組成物

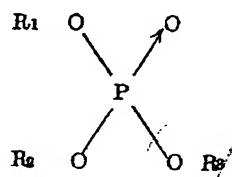
発明の詳細な説明

この発明は新規な磷含有化合物並に更に特に潤滑油の負荷容量ばかりでなく、又1種以上のその他の性質例えば粘度／温度特性及び潤滑油の清浄性を改良する多作用性潤滑油添加剤として有用な重合体化合物を添加剤として含有する潤滑油組成物に関する。

この発明によれば、潤滑油及び少くとも1種の三P→O基(後記の説明参照)を有するモノー、ジ又はトリアルケニル-置換有機磷化合物、望ましくはジアルリル-置換化合物と磷非含有モノ-オレフィン系不飽和化合物、望ましくはアクリル酸又はメタアクリル酸の高級アルキルエステルとの共重合体より成り、この共重合体の成分の少くとも1種は少くとも8個の炭素原子の親油性炭化水素鎖を有する潤滑用組成物が得られる。

本発明による潤滑組成物中に含有される添加剤として望ましい共重合体は、そのアルケニル磷化合物がフォスファニリジン基を含有するジアルケニル置換磷化合物であり、モノオレフィン系不饱和化合物は少くとも8個の炭素原子の親油性炭化水素鎖を有する共重合体である。フォスファニリジン基といふ言葉はこの明細書を通して三P→O基を意味するものである(J.C.S(1952年)第5125頁参照)

フォスファニリジン基を含有するアルケニル置換有機磷化合物は磷酸、フォスフォン酸、フォスフィン酸又はフォスフィンオキサイドから誘導される。従つて非常に安定な群の磷化合物は一般式



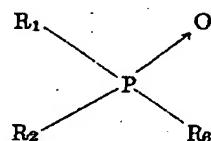
(式中基R₁, R₂及びR₃の少くとも1はアルケニル又はシクロアルケニル基であり、他の基は水素又は非置換或いは置換アルキル、シクロアルキル、アリル、アラルキル又はアルカリル基である)を有する化合物である。このアルケニル基はα; β-モノ-オレフィン系不饱和炭化水素基、例えればビニル又はα-或いはβ-アルキル置換ビニル基であるが、式-CR₁-CR₂=CR₃(R₁は水素原子又は最も多くは6より多くない炭素原子を有するアルキル基である)のβ:γ-モノ-オレフィン系不饱和炭化水素基であることが望ましい。

このアルケニル基は同一又は相異なるが、もしジ-又はトリアルケニル誘導体が所望ならば同一であることが望ましく、更に特にアルリル基であることが望ましい。

磷酸のアルケニルエステルは当該技術において周知の方法により製造される。例えればビニル型エステルは式(XCH₂CH₂O)n-(RO)s-nP-O(Xはハログン)の化合物を脱ハロゲン化水素することにより製造され、なお前記の化合物は磷-ハロゲン化合物をエチレンオキサイドと反応させることによりそれ自体生成される。アルリル型エステルは所望の磷-ハロゲン化合物を酸受容剤、例えればピリジンの存在下にβ:γモノ-オレフィン系不饱和アルコールと反応させることにより製造される。適当な磷酸エステルの例はアルリル-水素磷酸エステル、ジアチルアルリル磷酸エステル、ジエチルアルリル磷酸エステル、ジアリル水素磷酸エステル、ジアリルメチル磷酸エステル、ジアルリルブチル磷酸エステル、ジアルリルフエニル磷酸エステル、ジアルリルシクロヘキシリル磷酸エステル、アルリルメタアルリル水素磷酸エステル、ジビニル水素磷酸エステル、ジビニルフエニル磷酸エステル、ビス(2-エチルアルリル)水素磷酸エステル、ジタアルリルベンジン磷酸エステル、ジクロチル水素磷酸エステル、ビス(2-ペンテニル)

ルエステル、ビニルフェニルfosfain酸のビニルエステル、ジアルリルfosfain酸、アルリルフェニルfosfain酸、アルリルメタアルリルfosfain酸エステル、エチルジアルアルカリfosfain酸エステル、フェニルジビニルfosfain酸エステル、メチルアルカリメタアルリルfosfain酸エステル及びアルリルジアルリルfosfain酸エステルである。

この発明において有用ななお別の群のアルケニル酸磷化合物は一般式



(R_1 , R_2 及び R_3 の少くとも 1 はアルケニル又はシクロアルケニル基であり、その他の基は水素又はアルキル、シクロアルキル、アリル又はアルカリ基で、これらの基は適宜置換され得る)を有する化合物である。このアルケニル基は α ; β -モノ-オレフィン系不飽和炭化水素基、例えばビニル又は α -或いは β -アルキル置換ビニル基であるが、式 $-CR_2^1-CR_1^1=CR_2^1$ (R^1 は水素原子又は 6 迄の炭素原子を有するアルキル基である)の β ; γ モノ-オレフィン系不飽和炭化水素基であることが望ましい。アルケニル基は同一又は相異なるが、ジ-又はトリ-アルケニル誘導体が望ましい場合には、これらは同一であることが望ましく、更にアルリル基であることとが望ましい。このようなfosfainオキサイドはモノ-又はジハロfosfain又は三塩化磷と所望のアルケニルグリニア試薬とを反応させ次に空気酸化することにより容易に製造される。他の方法としては、このような化合物は式 R_nPX_{8-n} (R はアリル、アルキル又はアルケニルであり、 n は 1 又は 2 である)の化合物を二酸化硫黄及び塩素と反応させて $R_nP(O)X_{8-n}$ を生成し、次にこの生成物をアルケニルグリニア試薬と反応することにより製造される。適当なfosfainオキサイドの例はアルリルブチルフェニルfosfainオキサイド、ジアルリルアーメトキシフェニルfosfainオキサイド、ジアルリルfosfainオキサイド、ジアルリル第2級ブチルfosfainオキサイド、ジビニルフェニルfosfainオキサイド、ジアルリルブチルfosfainオキサイド、ジアルリルベンジンfosfainオキサイド、ジアルリルクロルメチルfosfainオキサイド、アルリルメタアルリルフェニルfosfainオキサイド、ジメタアルリルフェニルfosfainオキサイド、ジメタアルリルイ

ソプロピルfosfainオキサイド及びトリアルリルfosfainオキサイドである。

所望ならば前記の単量体の 2 種以上の混合物が使用できる。併含有单量体中に少くとも 8 個の炭素原子の親油性炭化水素類を包含することが望ましい場合には、これは例えば式 $(RO)(A)(P)(O)H$ (式中 A はアリル、アルキル、アルコキシ、アロキシ又は水素であり、R はアルキル又はアリルである)を有する化合物を、遊離基開始剤の存在下に少くとも 8 個の炭素原子を有するオレフィンと反応させることにより行われる。この生成物は次にそのアルコキシ又はアロキシ基をアルケノキシ基により置換するためにエステル交換される。

前記の磷化合物と共に重合せしめられる典型的な重合し得るモノオレフィン系不飽和化合物はアクリル酸、及び α -置換アクリル酸並に、そのエステル、ニトリル及びアミドのようなそれらの誘導体である。このような化合物の例はアクリル酸、メタアクリル酸、エタアクリル酸、 α -フェニルアクリル酸、それらのアルキルエステル例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、アミル、オクチル、ノニル、ラウリル、セチル、オレイル、ステアリル及びシクロヘキシルエステル、アクリルアミド、 α -メタアクリルアミド、 α -エタアクリルアミド、ラウリルアクリルアミド、アクリロニトリル、 α -メタアクリロニトリル、 α -エタアクリロニトリル、 α -ブロピルアクリロニトリル、2-ブチル2-ヘキセン-ニトリル、2-ブロピル2-ペンテン-ニトリル、2クロロエチル2-ブテンニトリル、2-エチル3-クロロ2-ブテンニトリル、2-イソプロピル3-ブロモ2-ペンテンニトリル及び α -イソブロピル β -シクロヘキシル-アクリロニトリルである。

この発明において前記の磷化合物と共に重合せしめられる他の化合物は酢酸ビニル、ブロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、バレン酸ビニル、デウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニルのような有機酸のビニルエステル、ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテルのようなビニルエーテル、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン及びフェニルビニルケトンのようなビニルケトン、ステレン、O-メチルステレン、P-メチルステレン、P-エチルステレン、 α -メチルステレン及び環又は側鎖或いはその両方においてアルキル基で置換されているステレンの他のアルキル誘導体、ビニルナフタレン及びビニルジフェニルのようないニルアリル化合物、ハロゲン化ビニル、例えば塩化ビニル及び弗化ビニル、並にハロゲン化ビニリデン、例えば塩化ビニリデン及びビニリデンフルオロクロライドである。前に示したビニル化合物に相当するアルリルエステル、エーテル及びケトンも又使用される。 α , β -不飽和多塩基性酸及びその

誘導体例えばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸及びアコニット酸並にそれらの脂肪族及び芳香族アルコールとのモノー及びポリエステル並にそれらのアミド及びニトリルも又使用される。

この発明において前記の弊化合物と共に重合せしめられる他の化合物は α -オレフィン特に80より多くの炭素原子を有する α -オレフィン類、アミノ-置換オレフィン、例えばP-(β -ジエチルアミノエチル)スチレン及びモノーオレフィン系不飽和置換基を有する窒素含有複素環化合物、例えばビニルピリジン(2-, 3-又は4-置換)及び2-ビニル-5-エチルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、3-メチル-5-ビニルピリジン、4-メチル-2-ビニルピリジン、4-エチル-2-ビニルピリジン及び2-ブチル-5-ビニルピリジンのようなビニルアルキルピリジンである。ビニルラクタム特にN-ビニルピロドン又はN-ビニルピペリドンも又適当な単量体である。このビニル基はモノーアルキル置換されてもよい。

この発明による弊含有単量体と共に重合せしめられる単量体は少くとも8個の炭素原子の、望ましくは12~20炭素原子のアルキル基である親油性炭化水素鎖を含有することが望ましい。前記の単量体の混合物をこの発明による共重合体を製造する際に使用することも認められるであろう。特に望ましい共重合体はアルケニル-置換有機弊化合物とアクリル酸又はメタアクリル酸の高級アルキルエステル、すなわちそのエステル基が8以上の炭素原子を有するエステル例えばメタアクリル酸ラウリルとから製造された共重合体である。少量のアクリル酸又はメタアクリル酸の低級アルキルエステル、例えばメタアクリル酸メチルが附加的にこの共重合体中に存在してもよい。

この重合し得る共単量体(2-モノマー)に対する弊含有単量体のモル比は広い限度内で変動し得、そして一般に20:1乃至1:20の範囲内にある。5:1乃至1:10の範囲のモル比が望ましく、3:1乃至1:10のモル比は特に適当である。

この発明の共重合体は適宜の手段により製造できる。普通、この反応剤は触媒の存在下に共重合される。有機過酸化物のような酸素生成触媒が使用される。これらはジエチルパーオキサイド、第3級ブチルヒドロパーオキサイド、ジ(第3級ブチル)パーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジメチルチエニルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド及び尿素過酸化物のような脂肪族、芳香族、複素環又は脂環状過酸化物である。他の触媒は重亜硫酸ナトリウム、ジエチルスルホキサイド、過硫酸アンモニウム、過硼酸アルカリ金属、及びアゾ化合物、例えばアゾー(ビス-イソブチロ)ニトリルを包含する。触媒は一般に反応剤の0.1~5重量%の量

で使用される。

この共重合反応は種々の条件下で行われる。例えば、反応は炭化水素のような不活性溶剤の存在又は不在下に、窒素又は二酸化炭素の被覆下、室温又はそれ以下乃至約180°C又は以上の範囲内の温度で約2~48時間で行われる。一般に望ましい共重合体は50000~400000の範囲内の分子量を有する。

次の実施例はこの発明の共重合体の製造を例示する。
実施例 I

アルリルアルコール277g、ピリジン326g及びエーテル280mℓの溶液をI.P.A-CO₂の浴により略-30°Cに冷却し、次にエーテル132mℓに溶解した酸塩化錫255gの溶液に2時間に亘って添加した。最初の1時間経過した後、攪拌を容易にするために、更にエーテル100mℓを添加した。この反応混合物を更に3時間攪拌した後、生成した塩化ピリジニウムを濾別した。この濾液を蒸発させると、清澄な黄色油としてトリアルリル弊酸エステルが残留した。

このトリアルリル弊酸エステル51gをI.M.S100mℓに溶解し、5N水酸化物水溶液100mℓと共に2時間還流した。この溶剤を次に減圧下(100°C/15mm)に除去し、未加水分解弊酸エステルを除去するためにこの残留油をエーテルで抽出した。ジアルリル水素弊酸エステルを製造するために、次にこの油を希薄な塩化水素酸で処理し、酸及び油を分離しエーテルで抽出した。

工業用白油15.5g及びベンゼン20mℓに溶解したジアルリル水素弊酸エステル3.4gとメタアクリル酸ラウリル25gとの混合物をペイゾイルパーオキサイド0.5gと混合し、攪拌しながら70°Cで18時間処理した。次にベンゼンを蒸発させて共重合体の白油溶液を得た。この共重合体中のメタアクリル酸ラウリルに対するジアルリル水素弊酸エステルのモル比は1:6であつた。
実施例 II

フェニルフオスファヌスジクロライドは三塩化錫525mℓ、ベンゼン468mℓ及び塩化アルミニウム300gと一緒に4時間還流することにより製造された。酸塩化錫(223mℓ)を次に加え、短時間還流した。過剰のベンゼン及び三塩化錫を減圧下に蒸発させ、そして残留物を約40°Cに冷却し、リグロインで抽出した。抽出物から粗製のフェニルフオスファヌスジクロライドを採取し減圧下に再蒸留して精製した。

エーテル285mℓに溶解した臭化アルリル60.5gの溶液をエーテル100mℓ中のマグネシウム12gに滴下した。1時間攪拌後、エーテル100mℓ中に溶解したフェニルフオスファヌスジクロライド23gを添加し、この混合物を一昼夜攪拌した。

水250mℓに溶解した塩化アンモニウム50gの溶液を添加し、エーテル性層を分離し、硫酸ナトリウム上で

乾燥し、蒸発させた。

得られた粗製のジアルリルフェニルオスマスフィンを再蒸留により精製した。これらのすべての操作は窒素雰囲気下に行われた。

ベンゼン 1.2 ml にジアルリルフェニルオスマスフィン 5.5 g を溶解し、そしてこの溶液に 30 分間空気を通じてジアルリルフェニルオスマスフィンオキサイドを製造した。この溶液にベンゼン 2.3 ml 工業用白油 1.5 g、メタアクリル酸ラウリル 7 g 及びベンゾイルパーオキサイド 0.5 g を添加した。この混合物を 75 ℃ に加熱し、24 時間攪拌した。最初から 3 時間毎に更にメタアクリル酸ラウリル 7 g を添加し、この 3 度目の添加の際に更にベンゾイルパーオキサイド 0.5 g を添加した。ベンゼンを減圧下に蒸発させ、残留物を 30 分間 1 mmHg 下 100 ℃ に加熱した。工業用白油に溶解したジアルリルオスマスフィンオキサイドとメタアクリル酸ラウリルとの得られた共重合体溶液は鉛油に溶解性であつた。ジアルリルフェニルオスマスフィンオキサイド対メタアクリル酸ラウリルのモル比は 1 : 4 であつた。

実施例 III

フェニルオスマスフォナスジクロライド（実施例 II と同じ様にして製造された。908）を四塩化炭素（500 ml）に溶解し、全体をドライ・アイス - IPA 冷却剤で -50 ℃ に冷却した。次に発熱反応が完了する迄この溶液中に乾燥塩素ガスを泡出させた。冷却しながらこの生成物を濾別してフェニルオスマスフォンテトラクロライドの残渣を得た。母液を蒸発すると、更にこの物質が得られた。

この生成物を四塩化炭素から再結晶することにより精製し、次に真空デシケーター中で乾燥した。

フェニルオスマスフォンテトラクロライド（63 g）をベンゼン（250 ml）に溶解し、この混合物を攪拌しながら反応が完了する迄二酸化硫黄で処理した。この反応は迅速であり、生成されたフェニルオスマスフォンジクロライド $\text{pH} \cdot \text{POCl}_2$ を蒸留により採取した。これは沸点 87 ℃ / 1 mmHg であつた。フェニルオスマスフォンジクロライド（49 g）を、0 ℃ に冷却されたエーテル（250 ml）に溶解したアルリルアルコール（29 g）及びピリジン（40 g）の溶液中に攪拌しながら添加した。添加速度は混合物の温度が 0 ℃ に維持される程度であつた。添加を完了した後、攪拌を 2 時間続けた。反応生成物を濾別してピリジン塩化水素酸塩を除去し、残留物をエーテル 200 ml で洗浄した。濾液からエーテルを蒸発させ、残留物を蒸留してジアルリルフェニルオスマスフォン酸エステルの沸点 112 ℃ / 0.3 mmHg を得た。

鉛油（15.5 g）に溶解したジアルリルフェニルオスマスフォン酸エステル（5.9 g）とメタアクリル酸ラウリル（25.4 g）の溶液に 140 ℃ で、第 3 級ブチルパーオ

キサイド（0.4 ml）を添加し、全体を激しく攪拌した。この溶解を 5 時間この条件下に保持した。

生成物は 1 : 4 のジアルリルフェニルオスマスフォン酸エステル対メタアクリル酸ラウリルのモル比を有し、鉛油中 66.7 % の濃縮物であつた。この濃縮物は別の鉛油試料に容易に溶解した。

実施例 IV

ジエチルエーテル（2000 ml）に溶解したアルリルアルコール（135 g）及びピリジン（168 g）の溶液に、攪拌しながらフェニルオスマスフォンテトラクロライドを徐々に添加した。添加速度は緩和な還流を維持する程度に維持された。添加完了後、攪拌及び還流を更に 2 時間続けた。ピリジン塩化水素酸塩を濾別し、残渣を更にエーテル（500 ml）で洗浄した。濾液からエーテルを蒸発させ、生成物を蒸留すると 0.4 mmHg において 102 ℃ で沸騰する物質（アルリルフェニルオスマスフォン酸エステル）が得られた。少量のジアルリルフェニルオスマスフォンテトラクロライドが蒸留中分離し、これの沸点は 79 ℃ / 0.4 mmHg である。

鉛油（68 g）に溶解したアルリルフェニルアルリルオスマスフォンテトラクロライド（6 g）とメタアクリル酸ラウリル（28 g）の溶液に 140 ~ 5 ℃ でジー第 3 級ブチルパーオキサイドを添加し、24 時間全体を激しく攪拌した。この生成物を 30 分間 0.5 mmHg 下に 100 ℃ で加熱したが蒸留物は得られなかつた。この生成物は 1 : 4 のアルリルフェニルアルリルオスマスフォン酸エステル対メタアクリル酸ラウリルのモル比を有し、鉛油中 33.3 % 濃縮物であつた。

実施例 V

三塩化鉄 151.2 g を、沸点 60 ~ 80 ℃ の石油エーテル 151.8 g に溶解したエタノール 151.8 g 及びピリジン 269 g の溶液に、2 時間の間に亘り添加した。温度はドライアイス - IPA 冷却浴により 0 ~ 5 ℃ に維持された。添加完了後、この反応混合物を更に 1 時間攪拌し、この間この混合物を室温に加温した。ピリジン塩化水素酸塩を除くためにこの生成物を濾別し、次に濾液から溶剤及び三塩化鉄をストリッピングした。残留物を蒸留するとトリエチル亜磷酸エステルが得られた。

ガラス小球を充填した 10 倍塔を附した 500 ml フラスコ中で少量のハイドロキノンを含有する臭化アルリル 121 g を還流し、最初から一定の還流を維持する割合でトリエチル亜磷酸エステル 140 g を添加した。塔の頂部のワイア・ヘッドから 37 ~ 39 ℃ で沸騰する物質が溜去された。8 時間後には、それ以上低沸点物質は残留せず、そして反応混合物を蒸留するとジエチルアルリルオスマスフォン酸エステルが得られた。

ジエチルアルリルオスマスフォン酸エステル 133.5 g、メタアクリル酸ラウリル 190.5 g、SAE 10W30 級

鉱油 445 g 及びジー第3級ブチルパーオキサイド 7.5 g を混合し、145 °C で一緒に攪拌した。16時間後に、更に 190.5 g のメタアクリル酸ラウリルを添加し、これを 2 時間後及び再び 4 時間後に繰返して行つた。次にこの生成物を更に 90 分間攪拌した。この混合物を次に 140 °C 0.15 mmHg でストリッピングし、そして鉱油中 1 : 8 のモル比のジエチルアルリルフオスフオン酸エステルとメタアクリル酸ラウリルとの共重合体の 66.6% 濃縮物より成る残留物が採取された。

実施例 IV

アルリルアルコール 557 g、ビリジン 724 g 及びナトリウムで乾燥したトルエン 500 ml を 0 ~ 5 °C で攪拌した。温度を 0 ~ 5 °C に維持しながら、ナトリウムで乾燥したトルエン 100 ml 中の三塩化鉄 413 g を次に添加した。この生成物を 16 時間攪拌し、次にビリジン塩化水素酸塩を濾別した。次にトルエンをストリッピングして分離すると、トリアルリル亜磷酸エステルが残留した。少量のハイドロキノンを含有するループチルプロマイド 448 g を、ワイア・ヘッドを冠し、ガラス小球を充填した塔を附した容器中に加熱還流した。トリアクル亜磷酸エステル 220 g を添加し、そして 20 時間還流を続け、9.7 °C 以下で沸騰する物質を除去した。次に過剰のブチルプロマイドを蒸留除去すると残渣はジアルリルブチルフオスフオン酸エステルであつた。ジアルリルブチルフオスフオン酸エステル 109 g、メタアクリル酸ラウリル 508 g、SAE 10W30 級鉱油 927 g 及びジー第3級ブチルパーオキサイド 7.6 g 145 °C で 4 時間加熱した。最終生成物は 1 : 4 の単量体比を有するジアルリルブチルフオスフオン酸エステルとメタアクリル酸ラウリルとの共重合体の油中の 40 重量% 濃縮物であつた。

実施例 V

乾燥ベンゼン (200 ml) に溶解した実施例 I と同様にして製造されたトリアルリル磷酸エステル 127 g、メタアクリル酸ラウリル 191 g 及びベンゾイルパーオキサイド 7 g を 75 °C で 1 時間攪拌した。その後で、この混合物を攪拌しながら 7 時間の間にメタアクリル酸ラウリル 400 g 添加し、添加完了後 1.6 時間攪拌を続けた。この間温度を 7.5 °~ 7.8 °C に維持した。減圧下に溶剤の殆ど大部分を除去し、そしてこの粘稠な残渣を激しく攪拌しながら、メタノール (200 ml) 中に注入した。沈殿した共重合体をデカンテーションによりメタノールで洗浄し、減圧下に溶剤をストリッピングするとトリアルリル磷酸エステルとメタアクリル酸ラウリルとの清澄な油溶性共重合体 575 g が得られた。この共重合体の磷含量は 1.08 % で、単量体の比は 1 : 4 であつた。

この発明の共重合体は特に潤滑用組成物における添加剤として有用であり、このような組成物はこの発明の別の特徴である。

この発明の潤滑用組成物を提供するために、この共重合体を添加する潤滑油は潤滑性を有する適宜の天然又は合成油である。従つて、この油はパラフィン系又はナフテン系粗製油又はその混合物から得られた炭化水素潤滑油である。これらの油の粘度は例えば 100 F において 100 SUS 乃至 210 F において 100 SUS のような広い範囲に亘り変動する。炭化水素潤滑油はひまし油又は牛脂油のような脂肪油及び(又は重合されたオレフィン、アルキレンゲリコールとアルキレンオキサイドとの共重合体、有機エステル例えばジ(2-エチルヘキシル)セバチニ酸エステル、ジオクチルフルタル酸エステル及びトリオクチル磷酸エステル並にジメチルシリコーン重合体のようなポリアルキルシリコーン重合体のような合成潤滑油と配合される。所望ならば、合成潤滑油が単一の基体潤滑油として使用され、又は脂肪油或いはその誘導体と混合される。

この発明の潤滑用組成物においてはこの重合体状添加剤は全組成物の重量を基として少量、一般には 0.01 % ~ 20 % 望ましくは 0.1 % ~ 8 重量% の量で存在する。

この発明の潤滑用組成物はメタアクリル酸エステル重合体、ジチオ磷酸金属塩、例えばジー-2-エチルヘキシルジチオ磷酸亜鉛、有機スルфон酸金属塩、例えば石油スルホン酸の中性又は塩基性カルシウム塩、バリウム塩或いは亜鉛塩、ナオカルバミン酸金属塩、例えばジブチル又はジアミルジチオカルバミン酸の亜鉛塩、クロム或いはカルシウム塩；アミン例えばフェニル-α-ナフチルアミン又はオクデシルアミン；アルキル化フェノール及びアルキル化ビスフェノール例えば 2,6-ジ第3級-ブチル-4-メチルフェノール及び 4,4'-メチレンビス(2,6-ジ第3級ブチルフェノール)、有機硫化物例えばジベンジルジサルファイトのような他の添加剤を少量これらに配合することにより変形されることとは理解されたい。

この発明の潤滑用組成物はエンジン油、歯車油、ターピン油として、又良好な洗浄作用、粘度-温度特性並に荷重性が必要とされる潤滑の種々の他の分野で有用である。

この発明の組成物は次の処方ににより示される。括弧内の比はこの共重合体を製造するのに使用された単量体のモル比である。使用される鉱物性潤滑油欠 210 F において 100 CS (センチストークス) の粘度を有する油である。

組成物 A

ジアルリル水素燃硫エステル
メタアクリル酸ラウリル (1:6) 4 重量%
の共重合体

鉱油 残 部

組成物 B

ジアルリル水素焼酸エステル-
メタアクリル酸ラウリル(1:8) 4重量%
の共重合体

鉱油 残部

組成物 C

ジアルリルフェニルフオスフイン
オキサイド-メタアクリル酸ラウ 3.5重量%
リル(1:4)の共重合体

鉱油 残部

組成物 D

フェニルアルリルフオスフイン酸
のアルリルエステル-メタアクリル 2.0重量%
酸ラウリル(1:4)の共重合体

4,4'-メチレン-ビス(2,6-ジ 0.75重量%
第3級ブチルフェノール

鉱油 残部

組成物 E

ジアルリルフェニルフオスフオン酸
エステル-メタアクリル酸ラウリル 6.8重量%
(1:4)の共重合体

鉱油 残部

組成物 F

ジアルリルフェニルフオスフインオ
キサイド-メタアクリル酸ラウリル 3.9重量%
(1:4)の共重合体

4,4'-メチレン-ビス(2,6-ジ第 0.75重量%
3級ブチルフェノール

鉱油 残部

組成物 G

ジエチルアルリルフオスフオン酸エ
ステル-メタアクリル酸ラウリル 2重量%
(1:8)の共重合体

4,4'-メチレン-ビス(2,6-ジ第 0.75重量%
3級ブチルフェノール

鉱油 残部

組成物 H

ジアルリルブチルフオスフオン酸エ
ステル-メタアクリル酸ラウリル 2重量%
(1:4)の共重合体

4,4'-メチレン-ビス(2,6-ジ第 0.75重量%
3級ブチルフェノール

鉱油 残部

組成物 I

トリアルリル焼酸エステル-メタア 2重量%
クリル酸ラウリル(1:4)の共重合体

4,4'-メチレン-ビス(2,6-ジ第 0.75重量%
3級ブチルフェノール)

鉱油 残部

この発明による潤滑用組成物の性質及び共重合体の有用性を説明するために、この或る種の組成物が次の方法により試験された。

この発明において添加剤として使用された共重合体の濃化性は次の式から計算される VT係数として算定され

る。

$$VT = \frac{\eta_{210^{\circ}F} - \eta_{100^{\circ}F}}{\eta_{100^{\circ}F} - \eta_{100^{\circ}F}} \times 100$$

η 基体油

η 配合油

η 基体油

100°F

η 基体油

η は粘度、
種々の共重合体が 210°Fにおいて 10.CS の粘度を有する基体鉱物性潤滑油中に添加されそして VT 値が上式から算定された。この結果は第 I 表に示される。

第 I 表

共重合体	濃度	VT
ジアルリル水素焼酸エステル-メタアクリル酸ラウリル(1:6)	4重量%	109
フェニルアルリルフオスフイン酸 のアルリルエステル-メタアクリ ル酸ラウリル(1:4)	4.1重量%	117
ジアルリルフェニルフオスフイン オキサイド-メタアクリル酸ラウ リル(1:4)	2重量%	109

これらの数値は良好な濃化性を示す。

種々の組成物の分散剤性を次の方法で説明する。

ディゼルエンジンに使用し、そして約 2 重量% の油-不溶性性物を含有する使用済の直鎖鉱油 1 重量部を組成物 A~I を未使用の鉱油 5 部と混合した。この配合において不溶性粒子は集塊を形成した。前記のように使用済みの油 $\frac{1}{6}$ 及び残部の $\frac{1}{6}$ がその未使用の鉱油中の添加剤の濃度を増加させた一連のものを含有する他の配合物を製造した。特定の濃度において不溶性粒子は分散し、この濃度は添加剤の分散剤特性の尺度となるものであり、すなわち濃度が低い程その分散剤特性は良好である。若干の結果が第 II 表に示される。

第 II 表

共重合体	集塊を分散するに 要する配合物 1 当に等しい単位の共重 合体の濃度
ジアルリル焼酸エステル-メタア クリル酸ラウリル(1:6)	0.4
ジアルリルフェニルフオスフイン オキサイド-メタアクリル酸ラウ リル(1:4)	0.3
ジエチルアルリルフオスフオン酸 エステル-メタアクリル酸ラウリ ル(1:4)	0.8

共重合体

	<u>集塊を分散するに 要する配合物1g 当りKg単位の共重 合体の濃度</u>
トリアルリル燐酸エステル-メタ アクリル酸ラウリル(1:4)	1.7
ジエチルアルリルフオスフオン酸 エステル-メタアクリル酸ラウリ ル(1:8)	0.67
ジアルリルフェニルフオスフオン 酸エステル-メタアクリル酸ラウリ ル(1:4)	1.0
ジブチルアルリルフオスフインオ キサイド-メタアクリル酸ラウリ ル(1:4)	0.4
9:1モル比のジアルリルブチル フオスフオン酸エステルとジアル リル燐酸エステルとの混合物-メ タアクリル酸ラウリル(1:4)	0.67
4:1モル比のジアルリルブチル フオスフオン酸エステルとジアル リル燐酸エステルとの混合物-メ タアクリル酸ラウリル(1:4)	0.67

組成物D, F, G, H及びIは自動車エンジンに使用された場合、排水器中に軟泥(滓)の沈積物が存在しないことから立証されるように良好な低温作動性を示した。

更に組成物F及びHは自動車エンジンで抗ースカフイング(Scuffing)試験にかけられ、この試験において、カムの消耗並に凸子のスカフイングの程度は油の荷重容量の尺度である。この発明の共重合体を4重量%のメタアクリル酸ラウリルとビニルピロリドンとの共重合体でおき代えた以外は同様の処方の組成物と比較して、組成物Fは凸子のスカフイングの量において60%の減少を、又カムの消耗において83%の減少を示し、組成物Hは凸子のスカフイングの量において50%の減少を、又カムの消耗において90%の減少を示した。又組成物A及びDは、4球試験機で耐圧性を試験した場合、基体油の6.5Kgに比較して、それぞれ137Kg及び9.2Kgの2 $\frac{1}{2}$ 秒作動遅延荷重を示した。

特許請求の範囲

1 潤滑油及び少くとも1個のP→O基を有するモノマー、又はトリアルケニル-置換有機磷化合物、望ましくはジアルリル-置換化合物と燐非含有モノ-オレフィン系不飽和化合物、望ましくはアクリル酸又はメタアクリル酸の高級アルキルエステルとの共重合体より成り、この共重合体の成分の少くとも1種は少くとも8個の炭素原子の親油性炭化水素鎖を有する潤滑用組成物。